

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-16718

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int. CL ⁵ C 0 8 F 10/02 4/658	識別記号 M F G	序内整理番号 9053-4 J	F I	技術表示箇所
--	---------------	--------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特開平4-194691	(71)出願人	390007227 東邦チタニウム株式会社 東京都港区港南2丁目13番31号
(22)出願日	平成4年(1992)6月30日	(72)発明者	片岡 拓雄 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-205
		(72)発明者	丸山 健康 神奈川県横須賀市小矢部 1-1-8
		(72)発明者	寺野 稔 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-103

(54)【発明の名称】 超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分

(57)【要約】

【目的】エチレンの重合に供した際、平均分子量が約150万以上を示すと共に、平均粒径が小さく、粒度分布が狭く、かく嵩比重の高いポリエチレンが高収率で得られる高性能固体触媒成分を提供する。

【構成】ジエトキシマグネシウムとテトラブトキシチタンを加熱混合することによって得られる均一溶液を、不活性溶媒の存在下に四塩化ケイ素と-20～10℃の温度域で接触させた後昇温し、40℃以上該不活性溶媒の沸点以下で反応させることにより生成する微粒状固体組成物を、ソルビタン脂肪酸エステルとの共存下、四塩化チタンと接触させ、しかる後に芳香族ジカルボン酸ジエステルの共存下、40～130℃の温度域で処理することによって得られることを特徴とする超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ジエトキシマグネシウムと (b) テトラブトキシチタンを加熱混合することによって得られる均一溶液を、不活性溶媒の存在下に (c) 四塩化ケイ素と-20〜10°Cの温度域で接触させた後昇温し、40°C以上該不活性溶媒の沸点以下で反応させることにより生成する微粒状固体組成物を、(d) ソルビタン脂肪酸エステルと共存下、(e) 四塩化チタンと接触させ、しかる後に (f) 芳香族ジカルボン酸ジエステルの共存下、40〜130°Cの温度域で処理することによって得られることを特徴とする超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレンの重合に供した際、平均分子量が約150万以上を示す超高分子量ポリエチレンを高収率で得られる超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分に関する。

【0002】

【従来の技術】 超高分子量ポリエチレンは汎用ポリエチレンと較べると著しく粘度が高いため成形加工性が悪いとされている。この成形加工性を向上させるためにはポリエチレンパウダーの粒径が小さく、その粒度分布が狭くかつ高密度が高いこと等の特性を求められ、併せて固体触媒成分当りの重合体の収量が高いという通常の触媒性能も必要不可欠である。

【0003】 このような超高分子量ポリエチレンを得るためには適切な固体触媒成分、有機アルミニウム化合物を選択することが必要であることは知られている。とり分け固体触媒成分については従来数多くの改良がなされ、提案されている。その主軸を占めるものがハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタンを必須成分とし、必要に応じてケイ素化合物等の電子供与性化合物から構成されているものであるが、ハロゲン化マグネシウムの中でも特に一般的に用いられている塩化マグネシウムに含有される塩素は、生成重合体に悪影響を及ぼすと共に、使用される機器の腐食などに問題が残るため、実質的に塩素の影響を無視し得るほどの高活性が要求されたり、或いは塩化マグネシウムそのものの濃度を低く抑えるなど、未解決な部分を残していた。

【0004】 そこで出発物質として塩化マグネシウムを用いないものとして特開平2-70710号公報においては、マグネシウムの含酸素無機化合物、ハロゲン化アルミニウムエーテラート及びチタン化合物を必須成分として構成する固体触媒成分が提案されている。

【0005】 同公報によれば超高分子量ポリエチレン製

で、ジエトキシマグネシウムを、脂肪族ジハロゲン化炭化水素の存在下に芳香族ジカルボン酸ジエステル及び四塩化チタンと、二段階処理することによって得られる固体触媒成分を提案し、平均分子量が200万以上の超高分子量ポリエチレンを高収率で得ることに成功している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 然し乍ら、本発明者らの開発した前記固体触媒成分を用いることによって得られたポリエチレンは、平均粒径が小さく、その触媒成分当りの重合体の収量（触媒活性）においても優れた特性を示したが、粒度分布や高密度の点においては充分とはいえず、更に改善すべき余地を残していた。本発明者らは斯る従来技術に残された課題、即ちハロゲン化マグネシウムを用いることなく、粒径が小さく、粒度分布の狭いかつ高密度の高い超高分子量ポリエチレンを高活性に得られる固体触媒成分を開発するために鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(a) ジエトキシマグネシウムと (b) テトラブトキシチタンを加熱混合することによって得られる均一溶液を、不活性溶媒の存在下に (c) 四塩化ケイ素と-20〜10°Cの温度域で接触させた後昇温し、40°C以上該不活性溶媒の沸点以下で反応させることにより生成する微粒状固体組成物を、(d) ソルビタン脂肪酸エステルと共存下、(e) 四塩化チタンと接触させ、しかる後に (f) 芳香族ジカルボン酸ジエステルの共存下、40〜130°Cの温度域で処理することによって得られることを特徴とする超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分を提供するものである。

【0009】 本発明において使用される (d) ソルビタン脂肪酸エステル（以下単に (d) 物質ということがある。）としては、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート等が挙げられる。

【0010】 本発明において使用される (f) 芳香族ジカルボン酸ジエステル（以下単に (f) 物質ということがある。）としては、フタル酸ジエステル類が好ましく、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート、イソオクタルフタレート等を挙げることができる。

【0011】 本発明における (a) ジエトキシマグネシウム（以下単に (a) 物質ということがある。）と

(3)

特開平6-16718

3

の際の (a) 物質及び (b) 物質の使用量比は任意であるが、通常 (a) 物質 1 g に対し、(b) 物質は 0.5～2.0 g の範囲で用いることが好ましい。また、形成される均一溶液は高粘度を有するが、操作の容易性を考慮してヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性有機溶媒で希釈して用いることが望ましい。

【0012】斯くの如くして得られた均一溶液を、高温で液体の芳香族炭化水素ないしはハロゲン化炭化水素等の不活性溶媒の存在下、(c) 四塩化ケイ素（以下単に (c) 物質ということがある。）と -20～10℃ の温度域で接触させることによって、通常一次粒子が 1 ミクロン以下の微粒状固体組成物が生成する。この際、各物質の使用割合は特に限定されないが、通常 (a) 物質 1 g 当たり 0.5～100 ml の不活性溶媒の存在下、(c) 物質は (a) 物質 1 g 当たり 0.5～50 ml の範囲で用いられる。

【0013】また、該均一溶液と (c) 物質との接触は不活性溶媒の存在下、-20～10℃ の温度域で (c) 物質中に徐々に滴下する方法で行なわれる。均一溶液の滴下終了後昇温し、40℃ 以上不活性溶媒の沸点以下の温度域で反応させることにより、微粒状固体組成物を生成させるが、反応時間は 10 分～100 時間である。この際、該均一溶液と (c) 物質との接触温度が 10℃ を越えたり、接触終了後の反応温度が 40℃ 未満の場合は、均一性の高い微粒状固体組成物を得ることが難しく、結果として所期の目的を達成するに足る固体触媒成分が調製できなくなる。

【0014】該微粒状固体組成物は、必要に応じヘプタン等の不活性有機溶媒で洗浄後、(d) 物質の共存下、(e) 四塩化チタン（以下単に (e) 物質ということがある。）と接触処理させ、さらに (f) 物質の共存下 40～130℃ の温度域で処理することにより、本発明の固体触媒成分となる。(d) 物質に関しては、上述の微粒状固体組成物側に添加した後 (e) 物質との接触に供するか、あるいは (e) 物質側に予め添加して用いることができる。この際、各物質の使用割合は通常 (a) 物質 1 g に対し、(d) 物質は 0.01～0.5 g、(e) 物質は 0.1～10 ml、(f) 物質は 0.01～1.0 ml の範囲で用いられる。(e) 物質は接触処理に際し、ヘキサン、ヘプタン、デカン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒で希釈して用いてもよく、また、(e) 物質による接触処理を繰返し行なうことも妨げない。

【0015】接触処理温度は 40～130℃ の範囲であり、接触処理時間は 10 分～100 時間の範囲で適宜に定められる。以上の如くして調製された固体触媒成分はヘプタン等の不活性有機溶媒で洗浄することも可能であり、洗浄後そのままで或いは洗浄後乾燥した後、有機アルミニウム化合物と組み合わせて超高分子重ポリエチレン製造用の重合触媒を形成する。

【0016】この際用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 $R-A-X$ （式中 R は

4

n 3-n
炭化水素基、X はハロゲン原子、 $1 \leq n \leq 3$ である。）で表されるものであり、具体的にはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。尚、これ等有機アルミニウム化合物を二種以上混合して用いることも可能である。

【0017】重合触媒を形成する際の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン原子のモル当りモル比で 1～1000 の範囲である。重合温度は 0～150℃、重合圧力は 0～100 kPa/cm²・G である。また、重合に際してエステル類、ケトン類、アミン類、Si-O-C 結合を有するケイ素化合物等の電子供与性化合物を添加使用することも可能である。

【0018】

【作用】本発明の固体触媒成分を用いてエチレンの重合を行なった場合、製造されたポリエチレンは平均分子重が約 150 万以上を示し、平均粒径が小さく、嵩密度が高くかつ粒度分布も狭く、しかも優れた触媒活性を示しており、当該分野の固体触媒成分として極めてバランス良く作用していることを裏付けている。

【0019】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

<固体触媒成分の調製>窒素ガスで充分に置換され、攪拌機を具備した容量 2 l の丸底フラスコにジエチルマグネシウム 100 g およびテトラブトキシチタン 124 ml を装入して懸濁状態とし、130℃ で 6 時間攪拌しながら処置することにより粘度の高い均一溶液を得た。これを 90℃ まで冷却後、90℃ に予め加熱したトルエン 800 ml を加え、1 時間攪拌することにより無色透明な均一溶液を得た。この均一溶液 90 ml を、攪拌機を具備した 500 ml の丸底フラスコに装入した 0℃ の n-ヘプタン 150 ml および四塩化ケイ素 50 ml 中に、系内の温度を 0℃ に保ちつつ、攪拌数 300 rpm で 1 時間かけて滴下した。その後、1 時間かけて 55℃ まで昇温し、1 時間反応させることにより白色の微粒状固体組成物を得た。次いで、室温の n-ヘプタン 200 ml で 5 回洗浄し、上澄み液を除去した後、トルエン 40 ml を加え 0℃ に冷却した。この中に、ソルビタンジステアレート 0.5 g を予め溶解させた四塩化チタン 20 ml を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、ジ-n-ブチルフタレート 1.5 ml を添加し、3 時間かけて 110℃ まで昇温し、2 時間処置を行なった。最後に、室温の n-ヘプタン 100 ml で 7 回洗浄することにより約 10 g の固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量は 2.6 重量%であった。

【0020】<重合>エチレンガスで完全に置換された内容積 1500 ml の攪拌装置付きステンレス製オートクレーブに n-ヘプタン 700 ml を装入し、20℃ においてエチレ

(4)

特開平6-16718

5

ンガス雰囲気下に保ちつつトリエチルアルミニウム 0.7 mmolを装入した。次いで70°Cに昇温後、前記固体触媒成分をチタン原子として 0.0052mmol装入し、系内の圧力が4 kg/cm²・G になるようにエチレンを供給しつつ3時間重合を行なった。遠隔後減圧乾燥したところ、309 gのポリエチレンパウダーが得られた。触媒活性を、重合時間3時間における触媒成分1 g当りのポリマー収量で表すと、32,309 g/g-cat.であった。得られたポリマーの高密度は0.39 g/cm³であり、積算重量50%で表される平均粒径は 160 ミクロンであった。粒度分布の広がり (SPAN) を (Dp90-Dp10)/Dp50 (ここでDp xは積算重量x%における粒径を示す) で示した場合、SPAN = 0.6 であった。また、このポリマーのデカリン (135°C) 中における極限粘度から求めた平均分子量は270万であった。

【0021】実施例2

ソルビタンジステアレートに代わってソルビタンモノオレエート 0.5 gを使用した以外は実施例1と同様にして固体触媒成分の調製及び重合を行なった。得られた結果は表. 1 に示すとおりである。

【0022】実施例3

ソルビタンジステアレートに代わってソルビタンセスキオレエート 0.3 gを使用した以外は実施例1と同様にして固体触媒成分の調製及び重合を行なった。得られた結果は表. 1 に示すとおりである。

【0023】実施例4

窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量 2 lの丸底フラスコにジエチルマグネシウム 100 gおよびテトラブトキシチタン 124 mlを装入して懸濁状態とし、130°Cで6時間攪拌しながら処理することにより粘度の高い均一溶液を得た。これを90°Cまで冷却後、90°Cに予め加熱したトルエン 800 mlを加え、1時間攪拌することにより無色透明な均一溶液を得た。この均一溶液 90 mlを、攪拌機を具備した 500 mlの丸底フラスコに装入した-10°Cの 1,2-ジクロロエタン100 mlおよび四塩化ケイ素 50 ml中に、系内の温度を-10°Cに保ちつつ、攪拌数 300 rpmで1時間かけて滴下した。その後、1時間か

表. 1

実施例No.	Ti含有量 (wt%)	触媒活性 (g-PE/g-cat.)	高密度 (g/ml)	平均粒径 (micron)	注1) 注2)	
					SPAN	平均分子重
2	2.6	36,700	0.36	170	0.6	220万
3	2.5	38,700	0.38	180	0.8	230万
4	3.9	32,400	0.39	160	0.8	250万
5	2.4	26,500	0.37	150	0.6	200万

注1) SPAN = (Dp90-Dp10)/Dp50

注2) デカリン (135°C) 中における極限粘度から

6

かけて50°Cまで昇温し、1時間反応させることにより白色の微粒状固体組成物を得た。次いで、室温のn-ヘプタン 200 mlで5回洗浄し、上澄み液を除去した後、トルエン 30 mlを加え0°Cに冷却した。この中に、ソルビタンジステアレート 0.5 gを予め溶解させた四塩化チタン 30 mlを1時間かけて滴下した。滴下終了後、2-エチルヘキシルフタレート 2.0 ml添加し、3時間かけて100°Cまで昇温し、2時間処理を行なった。最後に、室温のn-ヘプタン 100 mlで7回洗浄することにより約 10 gの固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量は 2.0重量%であった。このようにして得られた固体触媒成分を用い、実施例1に記載の条件にしたがって重合を実施したところ、表. 1 に示すような結果が得られた。

【0024】実施例5

2-エチルヘキシルフタレートに代わってジエチルフタレート 0.75 mlを使用したこと以外は実施例4と同様にして固体触媒成分の調製及び重合を行なった。得られた結果は表. 1 に示すとおりである。

【0025】

【発明の効果】本発明によって得られた固体触媒成分を用いてエチレンの重合を行なった場合、平均分子量が150万以上の超高分子重ポリエチレンを高収率で得ることができる。それに加えて本発明の特徴とするところは、粒径が小さく、しかも粒度分布が狭く、かつ高密度の高い超高分子重ポリエチレンを得ることのできる高活性固体触媒成分を提供することである。さらに、本発明において得られる固体触媒成分は、長期間保存しても劣化することがなく、また、分散性及び流動性に優れ、凝集等により粒度分布が変化することがないという効果をも奏する。また、触媒調製工程における原料マグネシウム化合物のロスが少ないため、比較的低いコストで固体触媒成分を製造することができるとの利点も有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】添付第1図は本発明における固体触媒成分の調製工程に関するフローチャートである。

【表1】

実施例No.	Ti含有量 (wt%)	触媒活性 (g-PE/g-cat.)	高密度 (g/ml)	平均粒径 (micron)	注1) 注2)	
					SPAN	平均分子重
2	2.6	36,700	0.36	170	0.6	220万
3	2.5	38,700	0.38	180	0.8	230万
4	3.9	32,400	0.39	160	0.8	250万
5	2.4	26,500	0.37	150	0.6	200万

の算出値

(5)

【図1】

